

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



J. Frank Osha
T 202.663.7915
fosha@sughrue.com

December 26, 2001

BOX PATENT APPLICATION
Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

2100 Pennsylvania Avenue, N
Washington, DC 20037-3271
T 202.293.706
F 202.293.786

1010 El Camino Real
Menlo Park, CA 94025-434
T 650.325.580
F 650.325.660

Toei Nishi Shimbashi Bldg. 4
13-5 Nishi Shimbashi 1-Chom
Minato-Ku, Tokyo 105-000
Japa
T 03.3503.376
F 03.3503.375

www.sughrue.co

Re: Application of Hiroyoshi NAKAJIMA, Kenji ATARASHI, Masayuki FUJITA
OLEFIN POLYMER COMPOSITION
Assignee: SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
Our Ref. Q67773

Dear Sir:

Attached hereto is the application identified above comprising 44 sheets of the specification, including the claims and abstract and Priority Document.. The executed Declaration and Power of Attorney and Assignment will be submitted at a later date.

The Government filing fee is calculated as follows:

Total claims	5	-	20	=		x	\$18.00	=	\$0.00
Independent claims	1	-	3	=		x	\$84.00	=	\$0.00
Base Fee									\$740.00
TOTAL FEE									\$740.00

A check for the statutory filing fee of \$740.00 is attached. You are also directed and authorized to charge or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880. The Commissioner is hereby authorized to charge any fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 and any petitions for extension of time under 37 C.F.R. § 1.136 which may be required during the entire pendency of the application to Deposit Account No. 19-4880. A duplicate copy of this transmittal letter is attached.

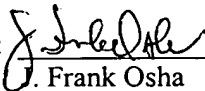
Priority is claimed from:

<u>Country</u>	<u>Application No</u>	<u>Filing Date</u>
Japan	2000-398554	December 27, 2000

The priority document is enclosed herewith.

Respectfully submitted,
SUGHRUE MION, PLLC

Attorneys for Applicant

By: 
J. Frank Osha
Registration No. 24,625



NAKAJIMA et al

12-26-01

1 of 1

Q67773

#5

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-398554

出 願 人

Applicant(s):

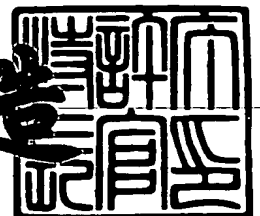
住友化学工業株式会社



2001年 9月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3082455

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152376

【提出日】 平成12年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 10/00

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 新 健二

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 中嶋 浩善

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 藤田 正行

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無機微粒子が均一微分散したオレフィン重合体組成物、オレフィン重合用触媒、およびオレフィン重合体組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機微粒子を含有するオレフィン重合体組成物であって、前記無機微粒子の凝集度 θ が $1 \leq \theta < 100$ (式中、 θ は $d \div D$ で求められる値である。ここで d は前記オレフィン重合体内での無機微粒子の分散粒径を表し、 D は前記無機微粒子の一次粒子径を表す。) を満足する状態でオレフィン重合体内に分散していることを特徴とするオレフィン重合体組成物。

【請求項 2】

オレフィン重合体が、エチレンもしくは α -オレフィンの重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン重合体組成物。

【請求項 3】

オレフィン重合体に含有される無機微粒子の含有量が、1000重量ppm以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のオレフィン重合体組成物。

【請求項 4】

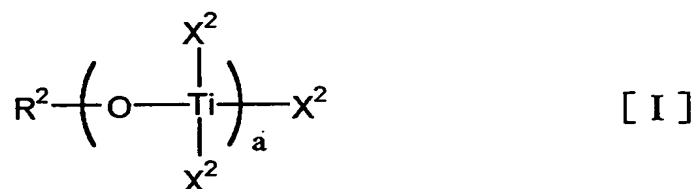
d が $2 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のオレフィン重合体組成物。

【請求項 5】

無機微粒子が、比表面積形状係数が $3 \sim 20$ の無機微粒子であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のオレフィン重合体組成物。

【請求項 6】

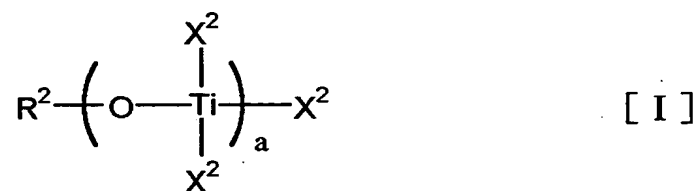
S i - O 結合を有する有機ケイ素化合物 (①) および無機微粒子 (⑤) の存在下に、下記一般式 [I] で表されるチタン化合物 (②) を、有機マグネシウム化合物 (③) で還元して得られることを特徴とする固体生成物。



(式中、 a は 1～20 の数を表し、 R^2 は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表す。 X^2 はハロゲン原子または炭素原子数 1～20 の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同一であっても異なってもよい。)

【請求項 7】

Si-O 結合を有する有機ケイ素化合物 (①)、エステル化合物 (④) および無機微粒子 (⑤) の存在下に、下記一般式 [I] で表されるチタン化合物 (②) を、有機マグネシウム化合物 (③) で還元して得られることを特徴とする固体生成物。



(式中、 a は 1～20 の数を表し、 R^2 は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表す。 X^2 はハロゲン原子または炭素原子数 1～20 の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同一であっても異なってもよい。)

【請求項 8】

請求項 6 または 7 記載の固体生成物 (a) と、ハロゲン化能を有するハロゲン化合物 (b) および電子供与性化合物 (c) とを接触させて得られることを特徴とするオレフィン重合用固体触媒成分。

【請求項 9】

ハロゲン化能を有するハロゲン化合物 (b) が、有機酸ハライド (b1)、Ti-Halo 結合を有する化合物 (b2) および第 13 族または第 14 族元素のハロゲン化合物 (b3) からなる群から選ばれる 1 種以上のハロゲン化合物であることを特徴とする請求項 8 記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

【請求項 10】

(A) 請求項 8 または 9 記載のオレフィン重合用固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物、および (C) 電子供与性化合物を接触させて得られることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 記載のオレフィン重合用触媒を用いることを特徴とするオレフィン重合体組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン重合体中に無機微粒子が均一微分散したオレフィン重合体組成物、該組成物の製造に適した重合用触媒および該重合用触媒の調整に有用な固体生成物、ならびに該オレフィン重合体組成物の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

オレフィン重合体をはじめとする重合体を含有する組成物は自動車部材・家電・雑貨用品、包装材料、光学材料、建築材料等、幅広い分野で使用されている。またこれら重合体組成物には使用目的に応じて機能性を付与するために様々な添加剤が加えられる。例えばプロピレン重合体と無機微粒子とを熔融混練し、剛性や熱変形温度を上げるといったことなどが広く行われている。

【0 0 0 3】

しかしながら、無機微粒子の表面張力はオレフィン重合体のそれよりも通常低く、本来無機微粒子とオレフィン重合体の相互作用は小さいため、重合体の可塑化・混練時に無機微粒子を添加すると、無機微粒子の分散不良が生じ、オレフィン重合体組成物の衝撃強度低下、流動性の低下、光学特性の変化、例えば透明性の低下等の問題が現れる。

【0 0 0 4】

かかる無機微粒子の分散不良を改善しようとする方法は数多く報告されている。たとえばボールミル、サイドグライNDERミル等により、強力に粉碎破壊後、熔融した重合体に混練する方法が採用されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしこの様な方法では凝集体の分散・破壊が起こると同時に一次粒子の表面状態が非常に不安定になり、無機微粒子添加によって発現すると期待した効果が小さくなる。また、粉碎には強大なエネルギーを使うので、組成物の生産コストを増大させ、産業的観点から好ましくなく、また、昨今の環境問題の観点からも好ましい方法ではない。

【 0 0 0 6 】

また、無機微粒子の分散不良により、その粒子が凝集している場合、凝集体内部の粒子はオレフィン重合体に何らの作用を及ぼさないと考えられる。従って、無機微粒子を本来必要とされる量より過大にオレフィン重合体に添加しなければ、無機微粒子添加によって発現すると期待される効果、例えば制振性などが十分に現れない。その結果、組成物はコスト高となり、産業的観点から好ましくない。

また、オレフィン重合体内に分散している無機微粒子の分散不良により、その粒径が大きく μm オーダーになると、オレフィン重合体組成物の光学特性の変化や衝撃強度低下などが起こりやすい。

かかる状況下、本発明が解決しようとする課題、即ち本発明の目的は、オレフィン重合体の透明性の低下および／または衝撃強度の低下を抑制しつつ、無機微粒子の添加による優れた性能（中でも優れた制振性）を有するオレフィン重合体組成物、該組成物の製造に適した重合用触媒および該重合用触媒の調整に有用な固体生成物、ならびに該組成物の製造方法を提供することにある。

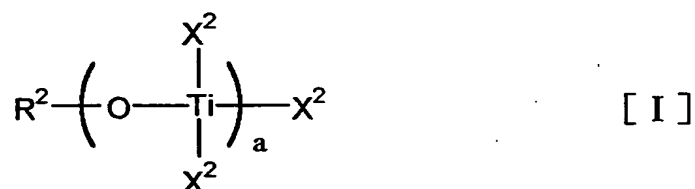
【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、無機微粒子を含有するオレフィン重合体組成物であって、前記無機微粒子の凝集度 θ が $1 \leq \theta < 100$ （式中、 θ は $d \div D$ で求められる値である。

ここで d は前記オレフィン重合体内での無機微粒子の分散粒径を表し、 D は前記無機微粒子の一次粒子径を表す。）を満足する状態でオレフィン重合体内に分散しているオレフィン重合体組成物にかかるものである。

また本発明は、Si-O結合を有する有機ケイ素化合物(①)および無機微粒子(⑤)の存在下に、下記一般式[I]で表されるチタン化合物(②)を、有機マグネシウム化合物(③)で還元して得られる固体生成物にかかるものであり、またSi-O結合を有する有機ケイ素化合物(①)、エステル化合物(④)および無機微粒子(⑤)の存在下に、下記一般式[I]で表されるチタン化合物(②)を、有機マグネシウム化合物(③)で還元して得られる固体生成物にかかるものである。



(式中、aは1～20の数を表し、R²は炭素原子数1～20の炭化水素基を表す。X²はハロゲン原子または炭素原子数1～20の炭化水素オキシ基を表し、全てのX²は同一であっても異なってもよい。)

さらに本発明は、これらのいずれかの固体生成物(a)と、ハロゲン化能を有するハロゲン化合物(b)および電子供与性化合物(c)とを接触させて得られるオレフィン重合用固体触媒成分にかかるものである。本発明は、オレフィン重合用固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物、および(C)電子供与性化合物を接触させて得られるオレフィン重合用触媒、ならびに、該オレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体組成物の製造方法にかかるものである。

以下、本発明について具体的に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する無機微粒子としては、金属、セラミックス、合金、サーメット、非晶質合金等の公知のものでもよい。例えば、Al、Ga、Ti、W、Fe、Co、Ni、Zn、希土類金属等の金属単体、またはこれら金属単体に対応するフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物等のハロゲン化物、酸化物、硫化物等のカルコゲン化物、窒化物、リン化物、ヒ化物、炭化物、ケイ化物、ホウ化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、珪酸塩、リン酸塩、亜塩素酸塩、塩素酸塩、

過塩素酸塩がある。また2種以上の金属元素を含む化合物では、高温型 LiFeO_2 型、低温型 LiFeO_2 型、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型、デラフォサイト (CuFeO_2) 型、 $\beta\text{-NaFeO}_2$ 型、カルコパイライト (CuFeS_2) 型等の岩塩型化合物、 Ti-Se 系、 Ti-Te 系、 Zr-Se 系、 Zr-Te 系、 V-Se 系、 V-Te 系、 Nb-Se 系、 Nb-Te 系、 Ta-Se 系、 Ta-Te 系、 Cr-Se 系、 Cr-Te 系、 Fe-Se 系、 Fe-Te 系、 Ni-Se 系、 Ni-Te 系等のヒッ化ニッケル型化合物、 Ag 、 Cu 、 Li 、 Cd 、 Co 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 Mn 、 Ni 、 Sn 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 In 、 Rh 、 V 、 Ge 、 Ti 、 Nb 、 Sb 、 Mo 、 W 等の金属イオンからなるスピネル型・マグネトプランバイト型・フェロックスプラナ型化合物、コランダム型・イルメナイト型化合物、ペロブスカイト型化合物、タングステンブロンズ、リン酸塩型・タングステンブロンズ、バナジウムブロンズ、モリブデンブロンズ等のブロンズ化合物、ルチル型化合物、蛍石型・パイロクロア型・シーライト型化合物、ガーネット型化合物、シュブレル化合物、層状無機化合物、ゼオライト等が挙げられ、詳細は「第4版 実験化学講座16 無機化合物」(1993年 丸善株式会社刊)に記載されている。

【0009】

この中でも好ましくは導電性、磁性、圧電性、焦電性、誘電性、摺動性、紫外線吸収性、難燃性、光学特性、または光触媒活性の機能を有する無機微粒子であり、具体的には ZnO 、 SnO_2 、 TiO 、 C (カーボンブラック) 等の導電性無機微粒子、 Fe-Si-Al 系、 Ni-Fe 系、 Co-Fe 系、 Al-Ni-Co 系、 Sm-Co 系、 Nd-Fe-B 系等の金属系磁性無機微粒子、 $\text{MnO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 、 NiO 、 CuO 、 LiO 、 $\text{NiO-MnO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 等のスピネル型フェライト、 $\text{Y} \cdot \text{Fe}_5\text{O}_{13}$ 、 $\text{Gd} \cdot \text{Fe}_5\text{O}_{13}$ 等のガーネット型フェライト等の軟磁性無機微粒子、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等のマグネトプランバイト型フェライト、 $\text{Ba} \cdot \text{Fe}_{18}\text{O}_{27}$ 等のW型フェライト等の硬磁性無機微粒子、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_4O_4 (マグネタイト) 等のスピネル型酸化物系磁性無機微粒子、 BaTiO_3 系、 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 系等のペロブスカイト構造結晶

の圧電性無機微粒子、 LiTaO_3 系、 SBN 系、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 系、 $\text{Pb}_{4.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 系等の複合酸化物単結晶焦電性無機微粒子、 PbTiO_3 系、 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 系等の複合酸化物セラミック焦電性無機微粒子、 C （黒鉛）、 MoS_2 、 WS_2 、 BN 、タルク、雲母、 PbO 、 CaF_2 、 CF 、 C_2F 等の摺動性無機微粒子、 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 SiO_2 、等の紫外線吸収無機微粒子、雲母、 C （黒鉛）、 MoS_2 、 BN 、ソノトライト、タルク、カオリン、パーミキュライト等の制振性無機微粒子、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等の難燃性無機微粒子、 TiO_2 等の光触媒活性を有する無機微粒子である。これらの無機微粒子は2種以上を混合して用いても構わない。

オレフィン重合体中の無機微粒子の含有量としては1000重量ppm以上が無機微粒子の機能性を発現させるためには好ましい。またより好ましくは5000重量ppm以上であり、さらに好ましくは10000重量ppm以上である。

【0010】

無機微粒子の分散状況はオレフィン重合体組成物中での無機微粒子の分散粒径 d と無機微粒子の一次粒子径 D の除である凝集度 θ （ $=d/D$ ）で表し、この θ が1以上100未満、好ましくは1以上50未満、さらに好ましくは1以上10未満の範囲を満たしている。

【0011】

本発明における一次粒子とは、識別し得る明確な輪郭をもった最小単位の粒子であるとして、その一次粒子径 D は BET 比表面積から計算される BET 比表面積相当径とする（下式）。

$$D = \alpha / (\text{密度} \cdot \text{BET比表面積})$$

α ：形状係数（比表面積形状係数）

密度：理論値

$$\alpha = k_S (\text{面積形状係数}) / k_V (\text{体積形状係数})$$

$$S = k_S D'^2, V = k_V D'^3$$

S ：一次粒子表面積、 V ：一次粒子体積、 D' ：形状係数導出時の一次粒子径

【0012】

また、オレフィン重合体中での無機微粒子分散径 d は以下の方法で算出した値である。重合体組成物の厚さ 1 0 0 0 オングストローム未満の超薄切片を透過電子顕微鏡で撮影し、その 2 次元像中の無機微粒子分散粒子 i の面積を画像解析によって検出する。その面積を与える円の半径を R_i とし、 R_i を下式に代入して、得られた値が無機微粒子分散径 d である。

$$d = \frac{\sum R_i^4}{\sum R_i^3}$$

($i = 1$ から n まで; $n =$ 粒子数)

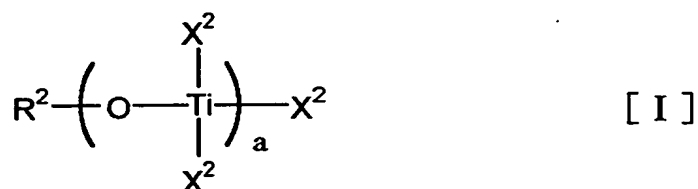
【 0 0 1 3 】

一般に無機微粒子の一次粒子（識別し得る明確な輪郭をもった最小単位の粒子）の粒径は数 nm ～ 数 1 0 0 nm 程度である。無機微粒子が一次粒子の状態でおレフィン重合体中に分散していれば、オレフィン重合体を構成する高分子鎖の絡み合い点間長さ以下の大きさの粒径で無機微粒子が分散し、外部応力に対するオレフィン重合体の変形過程において無機微粒子はオレフィン重合体を構成する高分子鎖の動きを妨げにくくなって、その重合体の各種物性、例えば衝撃強度などは損なわれない。

【 0 0 1 4 】

(a) 固体生成物

本発明のオレフィン重合用固体触媒成分の調整に使用する固体生成物 (a) は、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合を有する有機ケイ素化合物 (①) および無機微粒子 (⑤) の存在下に、下記一般式 [I] で表されるチタン化合物 (②) を、有機マグネシウム化合物 (③) で還元して得られる固体生成物、あるいは、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合を有する有機ケイ素化合物 (①)、エステル化合物 (④) および無機微粒子 (⑤) の存在下に、下記一般式 [I] で表されるチタン化合物 (②) を、有機マグネシウム化合物 (③) で還元して得られる固体生成物である。



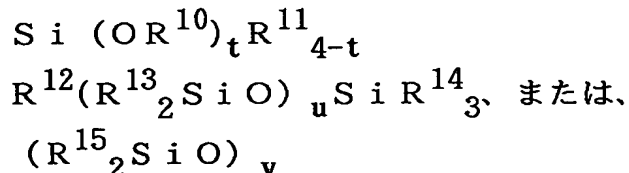
(式中、 a は 1～20 の数を表し、 R^2 は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表す。 X^2 はハロゲン原子または炭素原子数 1～20 の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同一であっても異なってもよい。)

【0015】

特に、還元して得られた該固体生成物の合成中に含まれる無機微粒子 (⑤) が、その一次粒子径の 100 倍以下 (より好ましくは 50 倍以下、更に好ましくは 10 倍以下) の大きさになっていることが好ましい。

【0016】

Si-O 結合を有する有機ケイ素化合物 (①) として好ましくは、下記の一般式で表わされるものが挙げられる。



ここに R^{10} は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ独立に、炭素原子数 1～20 の炭化水素基または水素原子を表す。 t は $0 < t \leq 4$ を満足する数を表し、 u は 1～1000 の整数を表し、 v は 2～1000 の整数を表す。

【0017】

かかる有機ケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、エトキシトリエチルシラン、テトライソプロポキシシラン、ジイソプロポキシジイソプロピルシラン、テトラプロポキシシラン、ジプロポキシジプロピルシラン、テトラブトキシシラン、ジブトキシジブチルシラン、ジシクロペントキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、シクロヘキシロキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、テトラフェノキシシ

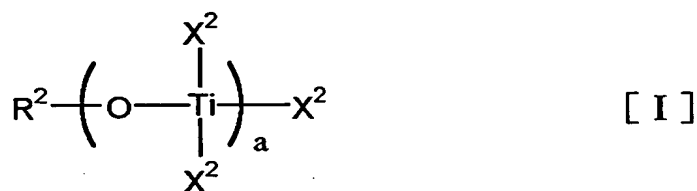
ラン、トリエトキシフェニルシラン、ヘキサメチルジシロヘキサン、ヘキサエチルジシロヘキサン、ヘキサプロピルジシロキサン、オクタエチルトリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルヒドロポリシロキサン、フェニルヒドロポリシロキサン等を例示することができる。

【0018】

これらの有機ケイ素化合物のうち好ましいものは一般式 $\text{Si}(\text{OR}^{10})_t\text{R}^{11}_4$ で表わされるアルコキシシラン化合物であり、その場合 t は好ましくは $1 \leq t \leq 4$ を満足する数であり、特に $t = 4$ のテトラアルコキシシランが好ましく、最も好ましくはテトラエトキシシランである。

【0019】

チタン化合物(②)は下記一般式 [I] で表されるチタン化合物である。



(式中、 a は 1～20 の数を表し、 R^2 は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表す。 X^2 はハロゲン原子または炭素原子数 1～20 の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同一であっても異なってもよい。)

【0020】

R^2 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基、プロペニル基等のアリル基、ベンジル基等のアラルキル基等が例示される。

これらの基のうち炭素原子数 2～18 のアルキル基または炭素原子数 6～18 のアリール基が好ましい。特に炭素原子数 2～18 の直鎖状アルキル基が好ましい。

【0021】

X^2 におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示できる。特に塩素原子が好ましい。 X^2 における炭素原子数1～20の炭化水素オキシ基は、 R^2 と同様の炭素原子数1～20の炭化水素基を有する炭化水素オキシ基である。 X^2 として特に好ましくは、炭素原子数2～18の直鎖状アルキル基を有するアルコキシ基が好ましい。

【0022】

上記一般式〔I〕で表されるチタン化合物における a は、1～20の数を表し、好ましくは $1 \leq a \leq 5$ を満足する数である。

【0023】

a が2以上であるチタン化合物の具体例を挙げると、テトライソプロピルポリチタネート（ $a=2 \sim 10$ の範囲の混合物）、テトラ- n -ブチルポリチタネート（ $a=2 \sim 10$ の範囲の混合物）、テトラ- n -ヘキシルポリチタネート（ $a=2 \sim 10$ の範囲の混合物）、テトラ- n -オクチルポリチタネート（ $a=2 \sim 10$ の範囲の混合物）が挙げられる。また、テトラアルコキシチタンに少量の水を反応させて得られるテトラアルコキシチタンの縮合物を挙げることもできる。

【0024】

チタン化合物（②）としてより好ましくは、一般式 $Ti(OR^2)_qX^3_{4-q}$ （式中、 R^2 は炭素原子数1～20の炭化水素基を、 X^3 はハロゲン原子を、 q は $0 < q \leq 4$ を満足する数を表わす。）で表わされるチタン化合物である。

【0025】

一般式 $Ti(OR^2)_qX^3_{4-q}$ で表わされるチタン化合物の q の値としては $0 < q \leq 4$ を満足する数であり、好ましくは $2 \leq q \leq 4$ を満足する数であり、特に好ましくは $q=4$ である。

【0026】

一般式 $Ti(OR^2)_qX^3_{4-q}$ で表わされるチタン化合物の合成方法としては公知の方法が使用できる。例えば $Ti(OR^2)_4$ と TiX^3_4 とを所定の割合で反応させる方法、あるいは TiX^3_4 と対応するアルコール類（例えば R^2OH ）等を所定量反応させる方法が使用できる。

かかるチタン化合物の具体例を挙げると、メトキシチタントリクロライド、エ

トキシチタントリクロライド、ブトキシチタントリクロライド、フェノキシチタントリクロライド、エトキシチタントリブロマイド等のトリハロゲン化アルコキシチタン化合物、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジブトキシチタンジクロライド、ジフェノキシチタンジクロライド、ジエトキシシランジブロマイド等のジハロゲン化ジアルコキシチタン、トリメトキシチタンクロライド、トリエトキシチタンクロライド、トリブトキシチタンクロライド、トリフェノキシチタンクロライド、トリエトキシチタンブロマイド等のモノハロゲン化トリアルコキシチタン化合物、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラフェノキシチタン等のテトラアルコキシチタン化合物などを挙げることができる。

【0027】

チタン化合物(②)として、上記一般式[I]で表されるチタン化合物におけるaが2または4であるチタン化合物を用いることが、重合活性の観点からより好ましい。

重合活性の観点からさらに好ましくはテトラ-n-ブチルポリチタネートであり、特にテトラ-n-ブチルチタニウムダイマーまたはテトラ-n-ブチルチタニウムテトラマーが好ましく用いられる。

【0028】

有機マグネシウム化合物(③)としては、マグネシウム-炭素の結合を有する任意の型の有機マグネシウム化合物を使用することができる。特に一般式 $R^{16}MgX^5$ (式中、Mgはマグネシウム原子を、 R^{16} は炭素原子数1~20の炭化水素基を、 X^5 はハロゲン原子を表わす。)で表わされるグリニャール化合物または一般式 $R^{17}R^{18}Mg$ (式中、Mgはマグネシウム原子を、 R^{17} および R^{18} はそれぞれ炭素原子数1~20の炭化水素基を表わす。)で表わされるジハイドロカルビルマグネシウムが好適に使用される。ここで R^{17} と R^{18} は同一でも異なってもよい。 R^{16} ~ R^{18} の具体例としてはそれぞれ、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等の炭素原子数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基

、アルケニル基が挙げられる。特に $R^{16}MgX^5$ で表されるグリニャール化合物をエーテル溶液で使用することが触媒性能の点から好ましい。

【0029】

上記の有機マグネシウム化合物と、炭化水素に該有機マグネシウム化合物を可溶化する有機金属との炭化水素可溶性錯体を使用することもできる。有機金属化合物の例としては、Li、Be、B、Al または Zn の化合物が挙げられる。

エステル化合物 (④) としては、モノまたは多価のカルボン酸エステルが用いられ、それらの例として飽和脂肪族カルボン酸エステル、不飽和脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルを挙げることができる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジフェニル等を挙げることができる。

【0030】

これらのエステル化合物のうち、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等の不飽和脂肪族カルボン酸エステルまたはフタル酸エステル等の芳香族カルボン酸エステルが好ましく、特にフタル酸のジアルキルエステルが好ましく用いられる。

【0031】

チタン化合物 (②)、有機ケイ素化合物 (①)、無機微粒子 (⑤) およびエステル化合物 (④) は適当な溶媒に溶解、希釈もしくは膨潤させて使用するのが好ましい。

かかる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化

水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物が挙げられる。なかでも無機微粒子 (⑤) が均一に分散する溶媒を使用することが好ましい。特に好ましいのはトルエンである。

【 0 0 3 2 】

還元反応温度は、通常 $-50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $-25 \sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度範囲である。

反応時間は特に制限はないが、通常 30 分～6 時間程度である。その後、さらに $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度で後反応を行ってもよい。

【 0 0 3 3 】

有機ケイ素化合物 (①) の使用量は、チタン化合物 (②) 中のチタン原子に対するケイ素原子の原子比で、通常 $\text{Si} / \text{Ti} = 1 \sim 500$ 、好ましくは、 $1 \sim 300$ 、特に好ましくは $3 \sim 100$ の範囲である。

また、有機マグネシウム化合物 (③) の使用量は、チタン原子とケイ素原子の和とマグネシウム原子の原子比で通常 $(\text{Ti} + \text{Si}) / \text{Mg} = 0.1 \sim 10$ 、好ましくは $0.2 \sim 5.0$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 2.0$ の範囲である。

固体触媒成分 (A) において Mg / Ti のモル比の値が $1 \sim 51$ 、好ましくは $2 \sim 31$ 、特に好ましくは $4 \sim 26$ の範囲になるようにチタン化合物 (②)、有機ケイ素化合物 (①)、有機マグネシウム化合物 (③) の使用量を決定してもよい。

無機微粒子 (⑤) の使用量は、チタン化合物 (②) 中のチタン原子のモル数に対する重量として、通常 $(\text{無機微粒子 (g)}) / (\text{チタン化合物中のチタン原子 (mmol)}) = 0.05 \sim 10000 \text{ g/mol}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 5000 \text{ g/mol}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 2000 \text{ g/mol}$ の範囲である。

また、任意成分のエステル化合物 (④) の使用量は、チタン化合物 (②) のチタン原子に対するエステル化合物のモル比で、通常 $\text{エステル化合物} / \text{Ti} = 0.5 \sim 100$ 、好ましくは $1 \sim 60$ 、特に好ましくは $2 \sim 30$ の範囲である。

【0034】

還元反応で得られた固体生成物は通常、固液分離し、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒またはトルエン等の不活性芳香族炭化水素で数回洗浄を行う。

【0035】

上記の固体生成物 (a) は、無機微粒子をオレフィン重合体中に微細に分散させるオレフィン重合用固体触媒成分の調整に用いられる。かかるオレフィン重合用固体触媒成分としては、上記の固体生成物 (a) と、ハロゲン化能を有するハロゲン化合物 (b) および電子供与性化合物 (c) とを接触させて得られるオレフィン重合用触媒成分が挙げられる。

【0036】

(b) ハロゲン化能を有するハロゲン化合物

ハロゲン化能を有するハロゲン化合物 (b) としては、上記の固体生成物 (a) をハロゲン化し得る化合物であれば特に制限はないが、好ましくは有機酸ハライド (b1)、第4族元素のハロゲン化合物 (b2)、第13族または第14族元素のハロゲン化合物 (b3) である。

【0037】

有機酸ハライド (b1) として好ましくは、モノまたは多価のカルボン酸ハライドが用いられ、それらの例として脂肪族カルボン酸ハライド、脂環式カルボン酸ハライド、芳香族カルボン酸ハライドを挙げることができる。具体例としては、アセチルクロライド、プロピオン酸クロライド、酪酸クロライド、吉草酸クロライド、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、安息香酸クロライド、トルイル酸クロライド、アニス酸クロライド、コハク酸クロライド、マロン酸クロライド、マレイン酸クロライド、イタコン酸クロライド、フタル酸クロライド等を挙げることができる。

【0038】

これらの有機酸ハライドのうち、安息香酸クロライド、トルイル酸クロライド、フタル酸クロライド等の芳香族カルボン酸クロライドが好ましく、さらに好ましくは芳香族ジカルボン酸ジクロライドであり、特にフタル酸クロライドが好ま

しく用いられる。

【0039】

第4族元素のハロゲン化合物 ($b2$) として好ましくはチタンのハロゲン化合物であり、より好ましくは、一般式 $Ti(OR^9)_bX_{4-b}^4$ (式中、 R^9 は炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、 X^4 はハロゲン原子を表し、 b は $0 \leq b < 4$ を満足する数を表す。) で表されるチタン化合物である。

【0040】

R^9 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、アミル基、イソアミル基、tert-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基、クレジル基、キシレル基、ナフチル基等のアリール基、プロペニル基等のアリル基、ベンジル基等のアラルキル基等が例示される。これらの中で炭素原子数2~18のアルキル基または炭素原子数6~18のアリール基が好ましい。特に炭素原子数2~18の直鎖状アルキル基が好ましい。また、2種以上の異なる OR^9 基を有するチタン化合物を用いることも可能である。

X^4 で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示できる。この中で、特に塩素原子が好ましい結果を与える。

一般式 $Ti(OR^9)_bX_{4-b}^4$ で表されるチタン化合物の b は、 $0 \leq b < 4$ を満足する数であり、好ましくは $0 \leq b \leq 2$ を満足する数であり、特に好ましくは、 $b = 0$ である。

【0041】

具体的には、一般式 $Ti(OR^9)_bX_{4-b}^4$ で表されるチタン化合物としては、四塩化チタン、四臭化チタン、四沃化チタン等のテトラハロゲン化チタン、メトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、ブトキシチタントリクロライド、フェノキシチタントリクロライド、エトキシチタントリブロマイド等のトリハロゲン化アルコキシチタン、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジブトキシチタンジクロライド、ジフェノキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジブロマイド等のジハロゲン化ジアルコキシ

チタンを挙げることができ、最も好ましくは四塩化チタンである。

【0042】

第13族または第14族のハロゲン化合物(b3)とは、少なくとも1つの13族元素-ハロゲン結合を有する化合物、または少なくとも1つの14族元素-ハロゲン結合を有する化合物であり、一般式 $MR^{27}_{m-n}X^6_n$ (式中、Mは第13族または第14族原子を、 R^{27} は炭素原子数1~20の炭化水素基を、 X^6 はハロゲン原子を、mはMの原子価を表わす。nは $0 < n \leq m$ を満足する数を表わす)で表わされる化合物が好ましい。

ここでいう第13族の原子としてはB、Al、Ga、In、Tl、が挙げられ、BまたはAlが好ましく、Alがより好ましい。また第14族の原子としてはC、Si、Ge、Sn、Pbが挙げられ、Si、GeまたはSnが好ましい。Mとして特に好ましくは第14族の原子であり、最も好ましくはSiである。

【0043】

mはMの原子価であり、例えばMがSiのとき $m=4$ である。nは $0 < n \leq m$ を満足する数を表わし、MがSiのときnは好ましくは3または4である。

Xで表わされるハロゲン原子としてF、Cl、Br、Iが挙げられ、Clが好ましい。

【0044】

Rの具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基、プロペニル基等のアリル基、ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。好ましいRはアルキル基またはアリール基であり、特に好ましいRはメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、フェニル基またはパラトリル基である。

【0045】

第13族元素の塩素化合物として具体的には、トリクロロボロン、メチルジクロロボロン、エチルジクロロボロン、フェニルジクロロボロン、シクロヘキシル

ジクロロボロン、ジメチルクロロボロン、メチルエチルクロロボロン、トリクロロアルミニウム、メチルジクロロアルミニウム、エチルジクロロアルミニウム、フェニルジクロロアルミニウム、シクロヘキシルジクロロアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、ジエチルクロロアルミニウム、メチルエチルクロロアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロライド、ガリウムクロライド、ガリウムジクロライド、トリクロロガリウム、メチルジクロロガリウム、エチルジクロロガリウム、フェニルジクロロガリウム、シクロヘキシルジクロロガリウム、ジメチルクロロガリウム、メチルエチルクロロガリウム、インジウムクロライド、インジウムトリクロライド、メチルインジウムジクロライド、フェニルインジウムジクロライド、ジメチルインジウムクロライド、タリウムクロライド、タリウムトリクロライド、メチルタリウムジクロライド、フェニルタリウムジクロライド、ジメチルタリウムクロライド等が挙げられ、これら化合物名のクロロをフルオロ、ブromo、またはヨードに変更した化合物も挙げられる。

【0046】

14族元素の塩素化合物として具体的には、テトラクロロメタン、トリクロロメタン、ジクロロメタン、モノクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、テトラクロロシラン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ノルマルプロピルトリクロロシラン、ノルマルブチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ベンジルトリクロロシラン、パラトリルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、ジクロロシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルエチルジクロロシラン、モノクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、テトラクロロゲルマン、トリクロロゲルマン、メチルトリクロロゲルマン、エチルトリクロロゲルマン、フェニルトリクロロゲルマン、ジクロロゲルマン、ジメチルジクロロゲルマン、ジエチルジクロロゲルマン、ジフェニルジクロロゲルマン、モノクロロゲルマン、トリメチルクロロゲルマン、トリエチルクロロゲルマン、トリノルマルブチルクロロゲルマン、テトラクロロ錫、メチルトリクロロ錫、ノルマルブチルトリク

クロロ錫、ジメチルジクロロ錫、ジノルマルブチルジクロロ錫、ジイソブチルジクロロ錫、ジフェニルジクロロ錫、ジビニルジクロロ錫、メチルトリクロロ錫、フェニルトリクロロ錫、ジクロロ鉛、メチルクロロ鉛、フェニルクロロ鉛等が挙げられ、これら化合物名のクロロをフルオロ、ブロモ、またはヨードに変更した化合物も挙げられる。

【0047】

第13族または第14族元素のハロゲン化合物としては、特にテトラクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ノルマルプロピルトリクロロシラン、またはパラトリルトリクロロシランが重合活性の点から好ましい。

【0048】

(c) 電子供与性化合物

本発明で固体触媒成分の調製に使用される電子供与性化合物としては、エーテル類（ジエーテル類）、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸のエステル類、有機酸または無機酸の酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与性化合物、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与性化合物を挙げることができる。これらの電子供与性化合物のうち好ましくは有機酸のエステル類またはエーテル類であり、より好ましくはカルボン酸エステル類またはジエーテル類であり、さらに好ましくはカルボン酸エステル類である。

【0049】

カルボン酸エステル類の例としては、モノおよび多価のカルボン酸エステルが挙げられ、それらの例として飽和脂肪族カルボン酸エステル、不飽和脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルを挙げることができる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸

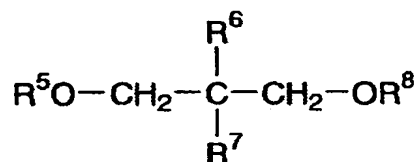
ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-*n*-オクチル、フタル酸ジフェニル等を挙げることができる。

【0050】

これらのカルボン酸エステル類のうち、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等の不飽和脂肪族カルボン酸エステルまたは安息香酸エステル、フタル酸エステル等の芳香族カルボン酸エステルが好ましく用いられる。特に好ましくは、芳香族多価カルボン酸エステルであり、最も好ましくはフタル酸ジアルキルエステルである。

【0051】

ジエーテル類の例として好ましくは、一般式



(但し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に炭素原子数1～20の直鎖状、分岐状もしくは脂環式のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子であってもよい。) で表されるジエーテル化合物を挙げることができる。

【0052】

具体例としては、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-3, 7-ジメチルオクチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシルメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシ

プロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-ヘプチル-2-ペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン等を挙げる
ことができる。

好ましくは、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立にアルキル基であり、さらに好ましくは、 R^6 および R^7 がそれぞれ独立に分岐状または脂環式のアルキル基であり、 R^5 および R^8 がそれぞれ独立に直鎖状アルキル基である上記一般式で表されるジエーテルである。

【0053】

(A) 固体触媒成分

本発明のオレフィン重合用固体触媒成分 (A) は、上記の固体生成物 (a) と、ハロゲン化能を有するハロゲン化合物 (b) および電子供与性化合物 (c) とを接触させて得られる。

【0054】

接触処理は、スラリー法やボールミルなどによる機械的粉碎手段など各成分を接触せうる公知のいかなる方法によっても行なうことができるが、機械的粉碎を行なうと固体触媒成分に微粉が多量に発生し、粒度分布が広くなる場合があり、工業的観点から好ましくない。よって、希釈剤の存在下で両者を接触させるのが好ましい。

【0055】

また、処理後、そのまま次の処理を行うことができるが、余剰物を除去するため、洗浄剤により洗浄操作を行うのが好ましい。洗浄剤による洗浄操作はその都度、任意の回数が実施され、通常2～3回である。

【0056】

洗浄剤は、処理対象成分に対して不活性であることが好ましく、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環式炭化

水素、1, 2-ジクロロエタン、モノクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素が使用できる。

洗浄剤の使用量は、一段階の接触処理につき、固体生成物 (a) 1 g 当たり通常 0.1 ml ~ 1000 ml である。好ましくは 1 g 当たり 1 ml ~ 100 ml である。

【0057】

処理および／または洗浄温度は通常 -50 ~ 150℃ であるが、好ましくは 0 ~ 140℃ であり、さらに好ましくは 60 ~ 135℃ である。

処理時間は特に制限はないが、好ましくは 0.5 ~ 8 時間であり、さらに好ましくは 1 ~ 6 時間である。洗浄時間は特に限定されないが、好ましくは 1 ~ 120 分であり、さらに好ましくは 2 ~ 60 分である。

接触処理は複数繰り返しても良い。

【0058】

ハロゲン化能を有するハロゲン化合物 (b) の使用量は、固体生成物 (a) 中のチタン原子 1 モル当たり通常 1 ~ 2000 モル、好ましくは 5 ~ 1000 モル、さらに好ましくは 10 ~ 800 モルである。

【0059】

電子供与性化合物 (c) の使用量は固体生成物 (a) 中のチタン原子 1 モル当たり通常 0.1 ~ 50 モル、好ましくは 0.3 ~ 30 モル、さらに好ましくは 0.5 ~ 20 モルである。

【0060】

なお、それぞれの化合物を複数の回数にわたって使用して接触処理をする場合や、それぞれの化合物として複数の種類の化合物を使用する場合には、以上に述べた各化合物 (b) および (c) の使用量は一回ごと、一種類ごとの使用量を表す。

【0061】

上記方法で得られた固体触媒成分は通常、固液分離したのち、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒で数回洗浄したのち重合に用いる。固液分離後、多量のモノクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒またはトルエン等の芳香族

炭化水素溶媒で、50～120℃の温度で1回以上洗浄し更にヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒で数回洗浄を繰り返したのち、重合に用いるのが触媒活性、立体規則性重合能の点で好ましい。

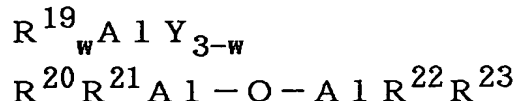
【0062】

得られた固体触媒成分を用いて、無機微粒子が均一に微分散したオレフィン重合体の製造に使用されるオレフィン重合用触媒が調製される。本発明のオレフィン重合用触媒は、上記の固体触媒成分(A)、有機アルミニウム化合物(B)および電子供与性化合物(C)を接触させて得られるオレフィン重合用触媒である。

【0063】

(B) 有機アルミニウム化合物

本発明の触媒の調整に使用する有機アルミニウム化合物(B)は、少なくとも分子内に一個のAl-炭素結合を有するものである。代表的なものを一般式で下記に示す。



(式中、 $R^{19} \sim R^{23}$ は炭素原子数1～20の炭化水素基を、Yはハロゲン原子、水素原子またはアルコキシ基を表し、wは $2 \leq w \leq 3$ を満足する数である。)

かかる有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドとの混合物のようなトリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドとの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示できる。

【0064】

これらの有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドとの混合物、アルキルア

ルモキサンが好ましく、とりわけトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドのと混合物およびテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

【0065】

(C) 電子供与性化合物

本発明の触媒の調整に用いる電子供与性化合物 (C) としては、エーテル類 (ジエーテル類)、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸のエステル類、有機酸または無機酸の酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与性化合物、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与性化合物を挙げることができる。これらの電子供与性化合物のうち、好ましくは無機酸のエステル類またはジエーテル類であり、より好ましくは一般式 $R^3_r Si(OR^4)_{4-r}$ (式中、 R^3 は炭素原子数 1~20 の炭化水素基または水素原子を表し、 R^4 は炭素原子数 1~20 の炭化水素基を表し、 r は $0 \leq r < 4$ を満足する数を表す。全ての R^3 および全ての R^4 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。) で表されるアルコキシケイ素化合物が用いられ、特に好ましくは一般式 $R^{24}R^{25}Si(OR^{26})_2$ で表されるアルコキシケイ素化合物が用いられる。ここで式中、 R^{24} は Si に隣接する炭素原子が 2 級もしくは 3 級である炭素原子数 3~20 の炭化水素基であり、具体的には、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基等の分岐鎖状アルキル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基等が挙げられる。また式中、 R^{25} は炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の直鎖状アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、等の分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基等が挙げられる。さらに式中、 R^{26} は炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、好ましくは炭素原子数 1~5 の炭化水素基である。

【0066】

このような電子供与性化合物 (C) として用いられるアルコキシケイ素化合物の具体例としては、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、tert-ブチルメチルジメトキシシラン、tert-ブチルエチルジメトキシシラン、tert-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン、tert-ブチル-n-ブチルジメトキシシラン、tert-アミルメチルジメトキシシラン、tert-アミルエチルジメトキシシラン、tert-アミル-n-プロピルジメトキシシラン、tert-アミル-n-ブチルジメトキシシラン、イソブチルイソプロピルジメトキシシラン、tert-ブチルイソプロピルジメトキシシラン、ジシクロブチルジメトキシシラン、シクロブチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロブチルイソブチルジメトキシシラン、シクロブチル-tert-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロペンチルイソブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-tert-ブチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソプロピルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-tert-ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルイソプロピルジメトキシシラン、フェニルイソブチルジメトキシシラン、フェニル-tert-ブチルジメトキシシラン、フェニルシクロペンチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、tert-ブチルメチルジエトキシシラン、tert-ブチルエチルジエトキシシラン、tert-ブチル-n-プロピルジエトキシシラン、tert-ブチル-n-ブチルジエトキシシラン、tert-アミルメチルジエトキシシラン、tert-アミルエチルジエトキシシラン、tert-アミル-n-プロピルジエトキシシラン、tert-アミル-n-ブチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシ

ラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン等を挙げるができる。

【0067】

〔オレフィン重合体の製造〕 本発明で使用するオレフィン、炭素原子数2以上のオレフィンであり、かかるオレフィンの具体例としてはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1、などの直鎖状モノオレフィン類、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、などの分岐モノオレフィン類、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。これらのオレフィンは1種類を用いてもよいし、あるいは、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。これらのオレフィンのうちでは、エチレン、プロピレンまたはブテン-1を用いて単独重合を行うこと、あるいはエチレン、プロピレンまたはブテン-1を主成分とする混合オレフィンを用いて共重合を行うことが好ましく、プロピレンを用いて単独重合を行うこと、あるいはプロピレンを主成分とする混合オレフィンを用いて共重合を行うことが特に好ましい。また、本発明における共重合に際しては、エチレンおよび上記の α -オレフィンから選ばれる2種類または、それ以上の種類のオレフィンを混合して用いることができる。さらに、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物を共重合に用いることも可能である。そして、重合を2段以上にして行うヘテロブロック共重合も容易に行うことができる。

【0068】

本発明で使用する触媒は、前記の固体触媒成分(A)、有機アルミニウム(B)、および電子供与性化合物(C)を接触させて得られるオレフィン重合用触媒である。ここでいう接触とは、触媒成分(A)～(C)が接触し、触媒が形成されるならどのような手段によってもよく、あらかじめ溶媒で希釈してもしくは希釈せずに成分(A)～(C)を混合して接触させる方法や、別々に重合槽に供給して重合槽の中で接触させる方法等を採用できる。

各触媒成分または触媒を重合槽に供給する方法としては、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で水分のない状態で供給することが好ましい。

【 0 0 6 9 】

本発明においては、前記の触媒存在下にオレフィンの重合を行うが、このような重合（本重合）の実施前に以下に述べる予備重合を行ってもかまわない。

【 0 0 7 0 】

予備重合は通常、固体触媒成分（A）および有機アルミニウム化合物（B）の存在下、少量のオレフィンを供給して実施され、スラリー状態で行うのが好ましい。スラリー化するのに用いる溶媒としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンのような不活性炭化水素を挙げることができる。また、スラリー化するに際し、不活性炭化水素溶媒の一部または全部に変えて液状のオレフィンを用いることができる。

【 0 0 7 1 】

予備重合時の有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分中のチタン原子1モル当たり、通常0.5～700モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、0.8～500モルが好ましく、1～200モルが特に好ましい。

【 0 0 7 2 】

また、予備重合されるオレフィンの量は、固体触媒成分1g当たり通常0.01～1000g、好ましくは0.05～500g、特に好ましくは0.1～200gである。

【 0 0 7 3 】

予備重合を行う際のスラリー濃度は、1～500g－固体触媒成分／リットル－溶媒が好ましく、特に3～300g－固体触媒成分／リットル－溶媒が好ましい。予備重合温度は、－20～100℃が好ましく、特に0～80℃が好ましい。また、予備重合中の気相部でのオレフィンの分圧は、0.01～20kg/cm²が好ましく、特に0.1～10kg/cm²が好ましいが、予備重合の圧力、温度において液状であるオレフィンについては、この限りではない。さらに、予備重合時間に特に制限はないが、通常2分から15時間が好適である。

【 0 0 7 4 】

予備重合を実施する際、固体触媒成分（A）、有機アルミニウム化合物（B）

、オレフィンを供給する方法としては、固体触媒成分（A）と有機アルミニウム化合物（B）を接触させておいた後オレフィンを供給する方法、固体触媒成分（A）とオレフィンを接触させておいた後有機アルミニウム化合物（B）を供給する方法などのいずれの方法を用いても良い。また、オレフィンの供給方法としては、重合槽内が所定の圧力になるように保持しながら順次オレフィンを供給する方法、或いは所定のオレフィン量を最初にすべて供給する方法のいずれの方法を用いても良い。また、得られる重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

【 0 0 7 5 】

さらに、有機アルミニウム化合物（B）の存在下、固体触媒成分（A）を少量のオレフィンで予備重合するに際し、必要に応じて電子供与性化合物（C）を共存させても良い。使用される電子供与性化合物は、上記の電子供与性化合物（C）の一部または、全部である。その使用量は、固体触媒成分（A）中に含まれるチタン原子1モルに対し、通常0.01～400モル、好ましくは0.02～200モル、特に好ましくは、0.03～100モルであり、有機アルミニウム化合物（B）に対し、通常0.003～5モル、好ましくは0.005～3モル、特に好ましくは0.01～2モルである。

【 0 0 7 6 】

予備重合の際の電子供与性化合物（C）の供給方法に特に制限なく、有機アルミニウム化合物（A）と別個に供給しても良いし、予め接触させて供給しても良い。また、予備重合で使用されるオレフィンは、本重合で使用されるオレフィンと同一であっても異なっても良い。

【 0 0 7 7 】

上記のように予備重合を行った後、あるいは、予備重合を行うことなく、前述の固体触媒成分（A）、有機アルミニウム化合物（B）および電子供与性化合物（C）を接触させて得られるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンの本重合を行うことができる。

【 0 0 7 8 】

本重合時の有機アルミニウム化合物の使用量は通常、固体触媒成分（A）中の

チタン原子1モル当たり、1～1000モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に5～600モルの範囲が好ましい。

【0079】

また、本重合時に使用される電子供与性化合物(C)は、固体触媒成分(A)中に含まれるチタン原子1モルに対し、通常0.1～2000モル、好ましくは0.3～1000モル、特に好ましくは、0.5～800モルであり、有機アルミニウム化合物に対し、通常0.001～5モル、好ましくは0.005～3モル、特に好ましくは0.01～1モルである。

【0080】

本重合は、通常-30～300℃までにわたって実施することができるが、20～180℃が好ましい。重合圧力に関しては特に制限は無いが、工業的かつ経済的であるという点で、一般に、常圧～100kg/cm²、好ましくは2～50kg/cm²程度の圧力が採用される。重合形式としては、バッチ式、連続式いずれでも可能である。また、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンの如き不活性炭化水素溶媒によるスラリー重合もしくは溶液重合、重合温度において液状のオレフィンを媒体としたバルク重合または気相重合も可能である。

【0081】

本重合時には重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

【0082】

本発明のオレフィン重合体の製造工程において触媒残渣の除去工程は必要としない。

【0083】

[オレフィン重合体]

本発明のオレフィン重合体は、炭素原子数2以上のオレフィンの単独重合体であり、具体例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、ポリヘキセン、ポリヘプテン、ポリオクテン、ポリデセンなどの直鎖状オレフィン単独重合体、ポリ3-メチルブテン、ポリ3-メチルペンテン、ポリ4-メ

チルペンテンなどの分岐オレフィン単独重合体、ポリビニルシクロヘキサンなどの環状オレフィン単独重合体が挙げられる。これらのポリオレフィンは1種類を用いてもよいし、あるいは、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。これらのオレフィン重合体の中では、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリブテンなどの結晶性単独重合体、あるいはエチレン、プロピレンまたはブテン-1を主成分とする混合オレフィンを共重合したエチレン-プロピレンランダム又はブロック共重合体、プロピレン-ブテンランダム又はブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体が好ましく、ポリプロピレンあるいはエチレン-プロピレンランダム又はブロック共重合体が特に好ましい。また、本発明におけるオレフィン重合体は、エチレンおよび α -オレフィンから選ばれる2種類または、それ以上の種類のオレフィン共重合体でもよい。さらに、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和結合を有する化合物をモノマー成分とするオレフィン重合体も可能である。そして、重合を2段以上にして行うヘテロブロック共重合体でもよい。

この中でも好ましくはプロピレン単独重合体又はプロピレン共重合体（ポリプロピレンあるいはエチレン-プロピレンランダム又はブロック共重合体）である。

【0084】

さらに、本発明における重合体組成物において、上記の基本成分以外に酸化防止剤、顔料、帯電防止剤、銅害防止剤、発泡剤、可塑剤、架橋剤などの添加剤などを配合することができる。

【0085】

【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例によって特に限定をうけるものではない。なお実施例および比較例中、重合体の各種物性の評価方法は、次のとおりである。

【0086】

(1) 極限粘度 ($[\eta]$) :

テトラリンを溶媒とし、温度135℃でウペローデ型粘度計を用いて測定した。

【0087】

(2) 曇度 (ヘイズ) :

JIS K7105に規定された方法による。試験片は、190℃で重合体組成物をプレス成形して作成した、厚さ30～80ミクロンのフィルムである。

【0088】

(3) 重合体組成物中の無機微粒子分散粒径:

得られたパウダー粒子をエポキシ重合体に包埋し、次いでこの試片を-80℃に冷却したマイクロトームで切削して厚さ1000オングストローム以下の超薄切片を作成する。この超薄切片中の無機微粒子の分散状態を透過型電子顕微鏡(日立製作所製H-8000型透過型電子顕微鏡)にて観察、2次元像を旭エンジニアリング社製高精度画像解析ソフト「IP-1000」にて以下に示す画像解析処理を行い、無機微粒子体積平均分散粒径(重合体組成物中での無機微粒子分散粒径)を求めた。

2次元像中の無機微粒子分散粒子*i*の面積を検出した。その面積を与える円の半径を*R_i*とし、*R_i*を下式に代入した。

$$d = \frac{\sum R_i^4}{\sum R_i^3}$$

(*i* = 1 から *n* まで ; *n* = 粒子数)

また成形片を-80℃に冷却したマイクロトームで切削して厚さ1000オングストローム以下の超薄切片を作成し、成形片中の無機微粒子の分散状態を上記と同様に観察した。両場合とも、観察倍率は60,000倍である。

【0089】

(4) BET比表面積:

窒素吸着法により測定した。即ち試料粉体の表面に吸着占有面積が既知である分子を吸着させ、その吸着量から試料の比表面積を求めた。

【0090】

(5) 制振性評価:

組成物を230℃にて厚さ0.3mmのプレスシートを作成、3mm×20mmの大きさに切削してテストピースとする。粘弾性測定はセイコーインスツルメ

ンツ（株）EXSTER 6000にて、測定温度 $-150\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、周波数5 Hzにて $\tan\delta$ を測定した。 $\tan\delta$ ピーク値が大きいほど制振性能が良い事を示す。

【0091】

〔実施例1〕

（1）固体生成物（a）の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた200 mlのフラスコを窒素で置換した後、予めヘキサン120 mlにてスラリー化させた水酸化アルミニウムを10 g、*n*-ブチルマグネシウムクロライドのジ-*n*-ブチルエーテル溶液（有機合成薬品社製、*n*-ブチルマグネシウムクロライド濃度 2.1 mmol/ml ）25 mlを混合し室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、固液分離し、ヘキサン17 mlでの洗浄を2回繰り返した後、減圧乾燥して前処理した水酸化アルミニウムを得た。用いた水酸化アルミニウムはアルミニウムアルコキシドを加水分解し、得られた生成物を乾燥して得られた、BET比表面積 $153\text{ m}^2/\text{g}$ 、真比重 3.00 g/cm^3 、一次粒子径（BET比表面積相当径）は13 nmの水酸化アルミニウムである。

次に攪拌機、滴下ロートを備えた100 mlのフラスコを窒素で置換した後、前処理した水酸化アルミニウムを7.5 g、ヘキサン37.4 ml、テトラブトキシチタン0.17 ml（0.5ミリモル）、およびテトラエトキシシラン1.9 ml（8.5ミリモル）を投入し、スラリー液とした。次に、*n*-ブチルマグネシウムクロライドのジ-*n*-ブチルエーテル溶液（有機合成薬品社製、*n*-ブチルマグネシウムクロライド濃度 2.1 mmol/ml ）4.3 mlを、フラスコ内の温度を 5°C に保ちながら、滴下ロートから徐々に滴下した。滴下終了後、 5°C でさらに45分間攪拌した後、室温でさらに45分間攪拌した。その後固液分離し、ヘキサン37.4 mlでの洗浄を2回繰り返した後、トルエン30.1 mlを加え、固体生成物スラリーを得た。

【0092】

（2）固体触媒成分の合成

上記（1）で得られた固体生成物スラリーを 95°C に昇温した後、フタル酸ジ

イソブチル 1. 1 ml (4. 1 ミリモル) を加え、1 時間接触処理を行った。その後、同温度で固液分離し、室温でトルエン 30.0 ml での洗浄を 2 回行った。

洗浄後、トルエン 30.0 ml を加え、ジ-n-ブチルエーテル 0. 9 ml (5. 3 ミリモル)、および四塩化チタン 16. 2 ml (147. 7 ミリモル) の混合物を加え、95℃で3時間接触処理を行った。その終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン 30.0 ml での洗浄を 2 回行った。

次いで、トルエン 30.0 ml、ジ-n-ブチルエーテル 0. 9 ml (5. 3 ミリモル)、および四塩化チタン 16. 2 ml (147. 7 ミリモル) の混合物を加え、95℃で1時間接触処理を行った。その終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン 30.0 ml での洗浄を 3 回行ったのち、室温でヘキサン 30. 0 ml での洗浄を 3 回行い、さらに減圧乾燥して固体触媒成分 10. 1 g を得た。

【0093】

(3) プロピレンの重合

3 リットルのかき混ぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、ヘプタン 1000 ml を仕込み、(B) 成分としてトリエチルアルミニウム 2. 6 ミリモル、(C) 成分としてtert-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン 0. 26 ミリモル及び(A) 成分として上記(2)で合成した固体触媒成分 1. 495 g を仕込み、350 mmHg の分圧に相当する水素を加えた。次いで94 g の液化プロピレンを仕込み、オートクレーブの温度を60℃に昇温し、60℃で10分間重合を行った。重合終了後未反応モノマーをパージした。生成した重合体を70℃で2時間減圧乾燥し、85 g のポリプロピレンパウダーを得た。

従って、固体触媒成分 1 g 当たりのポリプロピレンの収量は57 gであった。得られたポリマー中の水酸化アルミニウム含量は、14600 重量ppm (仕込んだ触媒中の水酸化アルミニウムの量と得られたポリマーの重量比から計算) であり、その分散状況を透過型電子顕微鏡で観察した結果、水酸化アルミニウムの分散粒径は約80 nmであった。 θ (=重合体組成物中での無機微粒子分散粒径

／無機微粒子の一次粒子径)は6であった。また、ポリプロピレン組成物の極限粘度は $[\eta] = 0.84$ (dl/g)、 $\tan \delta$ ピーク強度は0.042であった。また該組成物のフィルムのヘイズは74.7%であった。

【0094】

[比較例1]

(1) 固体生成物(a)の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた500mlのフラスコを窒素で置換した後、ヘキサン290ml、テトラブトキシチタン8.9ml (8.9g、26.1ミリモル)、フタル酸ジイソブチル3.1ml (3.3g、11.8ミリモル) およびテトラエトキシシラン87.4ml (81.6g、392ミリモル)を投入し、均一溶液とした。次に、*n*-ブチルマグネシウムクロライドのジ-*n*-ブチルエーテル溶液(有機合成薬品社製、*n*-ブチルマグネシウムクロライド濃度2.1mmol/ml)199mlを、フラスコ内の温度を6℃に保ちながら、滴下ロートから徐々に滴下した。滴下終了後、6℃でさらに1時間攪拌した後、室温でさらに1時間攪拌した。その後、固液分離し、トルエン260mlで3回洗浄を繰り返した後、トルエンを適量加え、固体生成物スラリーを得た。

【0095】

(2) 固体触媒成分の合成

上記(a)で得られた固体生成物を含むスラリーを52ml投入し、上澄み液を25.5ml抜き出しブチルエーテル0.80ml (6.45ミリモル)と四塩化チタン16.0ml (0.146モル)の混合物を加え、ついで、フタル酸クロライド1.6ml (11.1ミリモル:0.20ml/1g固体生成物)を加え、115℃まで昇温しそのまま3時間攪拌した。反応終了後、同温度で固液分離した後、同温度でトルエン40mlで2回洗浄を行った。

次いで、トルエン10.0ml、フタル酸ジイソブチル0.45ml (1.68ミリモル)、ブチルエーテル0.80ml (6.45ミリモル)、及び四塩化チタン8.0ml (0.073モル)の混合物を加え、115℃で1時間処理を行った。反応終了後、同温度で固液分離し、同温度でトルエン40mlで3回洗浄を行ったのち、ヘキサン40mlで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して固体触媒

成分 7. 3 6 g を得た。

【0096】

(3) プロピレンの重合

3 リットルのかき混ぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、ヘプタン 1 0 0 0 m l を仕込み、(B) 成分としてトリエチルアルミニウム 2. 6 ミリモル、(C) 成分として *tert*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン 0. 2 6 ミリモル及び (A) 成分として上記 (2) で合成した固体触媒成分 0. 0 2 7 3 g を仕込み、1 5 0 0 m m H g の分圧に相当する水素を加えた。次いで 8 0 g の液化プロピレンを仕込み、オートクレーブの温度を 7 0 °C に昇温し、7 0 °C で 6 0 分間重合を行った。重合終了後未反応モノマーをパージした。生成した重合体を 7 0 °C で 2 時間減圧乾燥し、1 3 8 g のポリプロピレンパウダーを得た。

従って、固体触媒成分 1 g 当たりのポリプロピレンの収量は 5 0 6 2 g であった。得られたポリプロピレンの極限粘度は $[\eta] = 0. 8 6$ (d l / g)、 $\tan \delta$ ピーク強度は 0. 0 2 9 であった。またポリプロピレンのフィルムのヘイズは 7 4. 3 % であった。

【0097】

[比較例 2]

ロール混練機を用いて、水酸化アルミニウムの濃度が 1 4 0 0 0 重量 p p m となるように比較例 1 のポリプロピレンに混練した。用いた水酸化アルミニウムは実施例 1 と同種である。混練温度は 1 9 0 °C、混練時間は 3 分間である。重合体組成物中の水酸化アルミニウムの分散状況を透過型電子顕微鏡で観察した結果、水酸化アルミニウムの分散粒径は約 1. 6 μ m と、多数の一次粒子が凝集した状態であることが確認できた。 θ (= 重合体組成物中での無機微粒子分散粒径 / 無機微粒子の一次粒子径) は 1 2 3 であった。ポリプロピレン組成物の極限粘度は $[\eta] = 0. 8 6$ (d l / g)、 $\tan \delta$ ピーク強度は 0. 0 2 9 であった。該組成物のフィルムのヘイズは 7 4. 4 % であった。

【0098】

【表 1】

	$[\eta]$ (dl/g)	水酸化アルミ ニウム含量 (重量ppm)	θ (-)	$\tan \delta$ ピーク強度 (-)	フィルム のヘイズ (%)
実施例 1	0. 8 4	1 4 6 0 0	3	0. 0 4 2	7 4. 7
比較例 1	0. 8 6	0	—	0. 0 2 9	7 4. 3
比較例 2	0. 8 6	1 4 0 0 0	1 2 3	0. 0 2 9	7 4. 4

【0 0 9 9】

【発明の効果】

以上に述べたとおり、本発明によれば、格段に良好に均一微分散した無機微粒子により透明性を損なう事無くオレフィン重合体中重合体組成物の制振性を上げることができる。その産業上の利用価値はすこぶる大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オレフィン重合体の透明性の低下および／または衝撃強度の低下を抑制しつつ、無機微粒子の添加による優れた性能（中でも優れた制振性）を有するオレフィン重合体組成物、該組成物の製造に適した重合用触媒および該重合用触媒の調整に有用な固体生成物、ならびに該組成物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 無機微粒子を含有するオレフィン重合体組成物であって、前記無機微粒子の凝集度 θ が $1 \leq \theta < 100$ （式中、 θ は $d \div D$ で求められる値である。ここで d は前記オレフィン重合体内での無機微粒子の分散粒径を表し、 D は前記無機微粒子の一次粒子径を表す。）を満足する状態でオレフィン重合体内に分散しているオレフィン重合体組成物。Si-O結合を有する有機ケイ素化合物（①）および無機微粒子（⑤）（あるいはさらにエステル化合物（④））の存在下に、特定のチタン化合物（②）を、有機マグネシウム化合物（③）で還元して得られる固体生成物。該固体生成物（a）と、ハロゲン化能を有するハロゲン化合物（b）および電子供与性化合物（c）とを接触させて得られるオレフィン重合用固体触媒成分にかかるものである。オレフィン重合用固体触媒成分、（B）有機アルミニウム化合物、および（C）電子供与性化合物を接触させて得られるオレフィン重合用触媒、ならびに、該オレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体組成物の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社